

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 73/10

(11) 공개번호 10-2004-0046229
(43) 공개일자 2004년06월05일

(21) 출원번호 10-2002-0074070
(22) 출원일자 2002년11월26일

(71) 출원인 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 이미혜
대전광역시유성구전민동엑스포아파트207동304호

최길영
대전광역시유성구도룡동431-6현대아파트101동904호

심종천
강원도강릉시송정동소라아파트C동104호

김동석
대전광역시유성구도룡동LG화학아파트8동208호

김경준
대전광역시유성구도룡동LG화학아파트6동106호

(74) 대리인 백남훈
이학수

심사청구 : 있음

(54) 감광성 투명 폴리아믹산 유도체와 폴리아미드계 수지

요약

본 발명은 감광성 투명 폴리아믹산 유도체와 이를 경화하여 제조한 폴리아미드계 수지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 방향족 테트라카르복시산 이무수물과 방향족 디아민의 단량체를 중합반응시켜 폴리아미드계 수지를 제조함에 있어, 기존에 사용되어온 방향족 단량체와 함께 특정 구조의 지방족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물과 특정의 감광성 기능기 함유 디아민 단량체를 포함시켜 중합반응하여 제조한 것으로 가시광선 영역에서의 광 투과도가 증가하고, 유전상수가 낮아지며, 투명성과 용해성이 증가된 신규 폴리아믹산 유도체와, 상기한 폴리아믹산 유도체를 경화 반응시켜서 제조한 것으로 자체 광반응이 가능하고, 투명성, 내열성, 전기절연 특성, 자외선에 대한 감광 특성 및 접착 특성이 개선되어 투명 유기 절연 재료 및 액정 소재의 고분자 격벽 재료로서 유용한 효과가 있는 신규 감광성 투명 폴리아미드계 수지에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

테트라카르복시산, 디아민, 폴리아믹산, 폴리아미드, 감광성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체(PAA-1)의 광 조사량에 따른 광투과도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체(PAA-1)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체(PAA-1) 및 PAA-1를 250 °C 10분 열경화하여 제조한 폴리이미드 수지(PI-1)의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체(PAA-1)를 1500 mJ로 광경화하여 제조한 폴리이미드계 수지를 테트라메틸암모늄 히드록사이드에 5 초동안 침지하여 비노광 부분을 제거한 후 형성한 25 μm 네가티브 패턴(line)의 SEM 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 감광성 투명 폴리아믹산 유도체와 이를 경화하여 제조한 폴리이미드계 수지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 방향족 테트라카르복시산 이무수물과 방향족 디아민의 단량체를 중합반응시켜 폴리이미드계 수지를 제조함에 있어, 기존에 사용되어온 방향족 단량체와 함께 특정 구조의 지방족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물과 특정의 감광성 기능기 함유 디아민 단량체를 포함시켜 중합반응하여 제조한 것으로 가시광선 영역에서의 광 투과도가 증가하고, 유전상수가 낮아지며, 투명성과 용해성이 증가된 신규 폴리아믹산 유도체와, 상기한 폴리아믹산 유도체를 경화 반응시켜서 제조한 것으로 자체 광반응이 가능하고, 투명성, 내열성, 전기절연 특성, 자외선에 대한 감광 특성 및 접착 특성이 개선되어 투명 유기 절연 재료 및 액정 소재의 고분자 격벽 재료로서 유용한 효과가 있는 신규 감광성 투명 폴리이미드계 수지에 관한 것이다.

폴리이미드계 수지는 방향족 테트라카르복시산 또는 그 유도체와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 축 중합 후 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 말하고, 사용된 단량체의 종류에 따라 여러 가지의 분자구조를 가질 수 있다.

이와 같은 폴리이미드계 수지는 불용·불용의 초고내열성 수지로서 다음과 같은 특성을 가지고 있다: (1) 뛰어난 내열산화성 보유, (2) 사용 가능한 온도가 대단히 높으며, 장기 사용온도는 약 260 °C이고, 단기 사용 온도는 480 °C 정도로 매우 우수한 내열특성 보유, (3) 뛰어난 전기화학적·기계적 특성 보유, (4) 내방사선성 및 저온특성 우수, (5) 고유 난연성 보유, (6) 내약품성 우수.

상기와 같은 방향족 폴리이미드계 수지는 우수한 내열특성을 보유하는 장점이 있지만, 반면에 높은 방향족 고리 밀도로 인해 가시광선 영역에서의 광 투과도가 낮으며, 높은 유전 상수 및 낮은 접착 특성 등의 단점을 가지고 있다.

폴리이미드계(이하 'PI'라고 표기) 수지의 유전상수를 낮추기 위한 방법으로서의 중합체 주사슬(backbone)이나 측쇄에 부피가 큰 연결기나 측쇄기(pendant group)를 도입하는 방법, 중합체 주사슬의 유연성을 증가시키는 방법 등이 공지되어 있다. 특히 PI수지의 투명성 및 용해도를 증가시키기 위한 연구로서, 지방족 고리화 산무수물(alicyclic anhydride)을 단량체로 사용하여 가용성 PI코팅액을 제조하는 방법이 발표되어 있다[Macro molecules, 1994, 27, 1117 및 1993, 26, 4961]. 그러나, 상기와 같은 방법으로 개질된 대부분의 지방족 폴리이미드계 수지들을 반도체 또는 디스플레이 소자용 박막으로 적용하기 위해서는 실리콘 웨이퍼 또는 유리(glass) 등과 같은 무기소재 위에 미세 패턴 형성이 요구된다.

따라서, 현재는 폴리이미드계 수지 박막 위에 내광성층(photo resist layer)을 코팅한 후, 패턴을 형성하고, 다시 이를 제거하는 다단계 공정의 리소그래피(lithographic process) 법이 사용되고 있다. 그러나, 상기와 같은 방법은 다단계의 공정으로 구성되는 바, 이에 공정 수를 최소화할 수 있는 새로운 연구 결과가 절실히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 연구의 일환으로, 본 발명의 발명자들은 기존의 폴리이미드계 수지 제조시 사용하던 방향족 테트라카르복시산 이무수물 외에도 특정의 지방족 고리를 함유하는 테트라카르복시산 이무수물을 함께 사용하고, 방향족 디아민 유도체로는 특정의 감광성 기능기를 함유하는 디아민 단량체를 포함하는 혼합물을 중합반응시킬 경우, 제조되는 폴리아믹산 유도체의 가시광선 영역에서의 광 투과도가 증가하고, 유전상수가 낮아지며, 투명성과 용해성이 증가됨을 알게 되었다. 또한 상기한 폴리아믹산 유도체를 경화반응시켜서 제조한 폴리이미드계 수지는 기존 폴리이미드계 수지의 특성을 거의 그대로 유지하면서 자체에 광반응이 가능하여 광에 의한 패턴 형성 공정 이후, 저유전 내열 투명 박막으로 사용이 가능하고, 투명성, 내열성, 전기절연 특성, 자외선에 대한 감광 특성 및 접착특성이 개선되며, 광경화 반응 후 미세패턴 형성이 용이한 기능성 유기 박막 소재를 제조할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 투명 유기 절연 재료 및 액정 표시 소자 등의 첨단 산업용 핵심 내열 투명 소재로서 우수한 물성을 갖는 신규 구조의 폴리아믹산 유도체와 이를 경화반응시켜 제조한 신규 구조의 감광성 투명 폴리이미드계 수지를 제공하는데 그 목적이 있다.

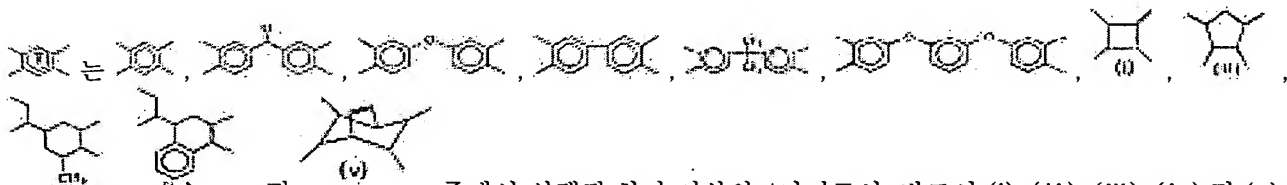
발명의 구성 및 작용

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 신규 구조의 감광성 폴리아믹산 유도체를 그 특징으로 한다;

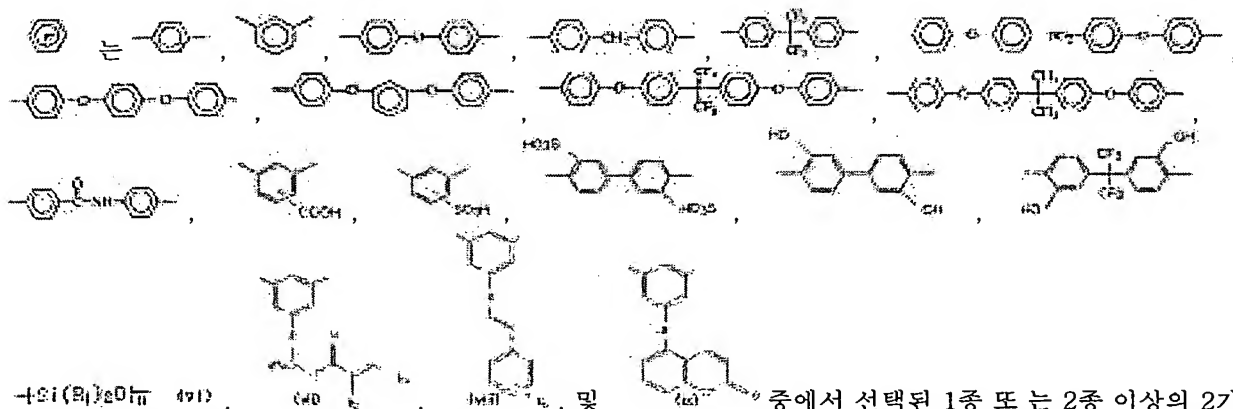
[화학식 1]



상기 화학식 1에서:



중에서 선택된 하나 이상의 4가지로서, 반드시 (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 4가기를 포함하며;



중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 2가지로서, 반드시 (vi), (vii), (viii) 및 (ix) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 2가기를 포함하며; l 과 m 은 1 ~ 500 범위의 자연 수로서 $0 \leq m/l + m < 1$ 이고; n은 1 ~ 20 범위의 자연수이며; R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 각각 탄소수 1 ~ 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고; Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 및 에테르기 중에서 선택된 하나이다.

또한 본 발명은 상기 화학식 1로 도시되는 폴리아믹산 유도체를 경화하여 제조한 것으로서, 이미드화도가 70 % 이상 인 것을 특징으로 하는 신규 구조의 감광성 폴리이미드계 수지를 포함한다.

이와 같은 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 기존의 폴리아미드계 수지 제조시 사용하던 방향족 테트라카르복시산 이무수물과 방향족 디아민 단량체 외에도 특정 구조의 지방족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물과 특정의 감광성 기능기를 함유하는 디아민 단량체를 포함하는 방향족 디아민 단량체 혼합물을 중합반응시킴으로써, 가시광선 영역에서의 광 투과도가 증가하고, 유전상수가 낮아지며, 투명성과 용해성이 증가된 폴리아믹산 유도체를 얻었다. 상기 폴리아믹산 유도체를 경화반응시켜서 제조한 폴리아미드계 수지는 자체에 광반응이 가능하여, 기존에 폴리아미드계 수지 박막 위에 내광성층을 코팅한 후 패턴을 형성하고 이를 다시 제거하던 리소그래피법의 다단계 공정을 단축할 수 있으며, 또한, 투명성, 내열성, 전기절연 특성, 자외선에 대한 감광 특성 및 접착특성이 개선되어 투명 유기 절연 재료 및 액정 소재의 고분자 격벽 재료로서 유용하다.

본 발명에서 감광성 폴리아미드계 수지의 제조를 위해서 테트라카르복시산 이무수물로서는 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 이무수물[CBDA, (i)], 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시산 이무수물[CPDA, (ii)], 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸시클로헥산-1,2-디카르복시산 이무수물[DOCDA, (iii)], 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-일)-테트라린-1,2-디카르복시산 이무수물[DOTDA, (iv)] 및 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복시산 이무수물[BODA, (v)] 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 지방족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물이 필수성분으로 사용한다. 즉, 기존의 방향족 테트라카르복시산 이무수물만을 도입하던 것과는 달리 지방족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물을 필수성분으로 사용함으로써, 방향족 고리에 의한 전하 전달 착체(charge transfer complex)의 형성에 기인하여 가시광선 영역에서의 광 투과도가 낮으며, 유전상수가 높고, 접착 특성이 낮은 문제점을 개선한 것이 본 발명의 특징적인 부분이다. 상기 지방족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물 이외에도 필요에 따라 당 분야에서 통상적으로 사용되어온 테트라카르복시산 이무수물, 예를 들면, 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논테트라카르복시산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 비프탈산 이무수물 및 헥사플루오로이소프로필렌디프탈산 이무수물 등 중에서 선택된 방향족 테트라카르복시산 이무수물을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 상기 (i) ~ (v)로 표시되는 단량체는 전체 테트라카르복시산 이무수물 단량체 사용량 100에 대하여 10 ~ 100 몰%로 사용할 수 있으며, 사용량이 10 몰% 미만이면 가시광선 영역에서의 투과율이 저하되는 단점이 있다. 한편, 또 다른 단량체인 방향족 디아민으로서 실록산 유도체(vi), 2'-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트(vii), 3,5-디아미노벤젠 신나메이트(viii), 및 쿠마론닐 3,5-디아미노벤조에이트(ix) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 감광성 기능기를 함유하는 방향족 디아민을 필수성분으로 사용한다. 특히, 상기한 실록산 디아민 유도체(vi)는, 질화규소(silicon nitride), 이산화규소(silicon dioxide)와 같은 무기 기판에 대한 보다 효과적인 접착성의 향상을 위해 도입될 수 있다. 상기 감광성 기능기를 함유하는 디아민 단량체는 본 발명의 감광성 폴리아미드계 수지를 제조하기 위하여 특징적으로 사용하는 성분이다. 또한, 본 발명은 상기한 디아민 단량체 이외에도 당 분야에서 통상적으로 사용되어온 방향족 디아민 단량체, 예를 들면, 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA), 메타-페닐렌디아민(*m*-PDA), 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA), 2,2'-비스(아미노페닐)헥사플루오로프로판(HFDA), 메타비스(아미노페닐)디페닐설폰(*m*-BAPS), 파라비스(아미노페닐)디페닐설폰(*p*-BAPS), 1,4-비스(아미노페닐)벤젠(TPE-Q), 1,3-비스(아미노페닐)벤젠(TPE-R), 2,2'-비스(아미노페닐)프로판(BAPP), 2,2'-비스(아미노페닐)헥사플루오로프로판(HFBAPP), 5-디아미노벤조산, 2,4-디아미노벤젠 설폰산, 2,5-디아미노벤젠 설폰산, 및 2,2'-디아미노벤젠 디설폰산 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 디아민 단량체를 사용할 수 있다. 상기 감광성 기능기를 함유하는 방향족 디아민은 전체 디아민 단량체 사용량 10에 대해 30 ~ 100 몰% 범위로 사용하며, 이때 사용량이 30 몰% 미만이면 자외광에 의한 패턴 형성이 불충분하며, 내화특성이 낮아지는 단점이 있다. 또한 실록산 디아민 단량체는 전체 디아민 단량체 사용량 100에 대해 0.5 ~ 50 중량%의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 폴리아믹산 유도체는 상기 테트라카르복시산 이무수물과 디아민 단량체 등을 극성 유기 용매에 용해시켜 반응시켜서 제조한다. 상기 용액 중합반응에 사용되는 용매는 메타-크레졸, *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 감마부티로락톤, 2-부톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올 등 중에서 선택된 하나 이상의 혼합 용매이다. 상기의 단량체로 제조된 본 발명의 폴리아믹산 유도체는 1,000 ~ 300,000 g/mol 범위의 중량평균 분자량(*M_w*)을 가지며, 0.05 ~ 2.0 dl/g 범위의 고유점도를 유지하고 있다. 상기와 같이 제조된 폴리아믹산 유도체의 경화온도는 150 ~ 300 °C의 범위이며, 보다 구체적으로 1차 경화온도는 150 ~ 250 °C 범위이고, 2차 경화온도는 250 ~ 300 °C 범위일 경우 보다 바람직하며, 경화 시간은 1 ~ 180 분의 범위에 있다.

폴리아미드계 수지를 제조함에 있어서, 이미드화 촉매로서는 *p*-톨루엔설폰산, 히드록시 벤조산, 크로톤산 등의 유기산 및 유기아민 유도체들을 상기 반응 혼합물의 전체양 100을 기준으로 0 ~ 5 중량%의 양으로 첨가할 수 있으며, 중합 억제제로서 하이드로퀴논 등이 폴리아미드계 수지에 대해 30 ~ 500 ppm의 범위로 사용될 수 있다.

상기와 같은 특성을 가지는 본 발명에 따른 폴리아믹산 유도체 등을 포함하여 제조된 감광성 폴리아미드계 수지의 열분해온도는 300 ~ 500 °C의 범위에 있었으며, 200 ~ 400 °C 범위의 유리전이온도를 가지고, 100 ~ 1,000 mJ/cm²의 광량을 가지는 자외선의 조사에 의해 1 ~ 50 μm 범위의 우수한 해상도를 나타낸다. 뿐만 아니라, 광경화 후 감광성 폴리아미드계 수지의 내화특성이 크게 개선되어 비양자성 극성 용매에 매우 안정하여 70 ~ 100 °C의 열처리에서 0.5 ~ 5.0 % 범위의 팽윤도를 나타내며, 비양자성 극성 용매로서는 *N*-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸설포사이드, 및 디메틸아세트아미드 등이 있다. 또한, 400 ~ 700 nm 사이의 자외선 영역에서의 광 투과도는 90% 이

상으로 우수하였으며, 1 배에서 측정된 유전상수는 2.0 ~ 4.0의 범위이고, 광경화후 이미드화도는 70 % 이상이다.

이와 같은 본 발명은 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

제조예1: 2'-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디니트로벤조에이트(DN-HEMA)의 제조

교반기, 질소주입장치가 부착된 250 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 100g의 3,5-디니트로벤조일클로라이드를 반응용매인 200 ml의 아세톤과 34 g의 피리딘에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 56.9 g의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 넣고 1시간 동안 교반하였다. 반응용액을 여과한 후 과량의 물에 침전하여 고체를 수득하였으며, 이를 이소프로필 알코올에서 재결정하여 121.5 g의 2'-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디니트로벤조에이트를 제조하였다(수율 73%).

제조예2: 2'-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트의 제조(DA-HEMA)

4구 둥근 플라스크에 200 ml의 이소프로필 알코올과 49.5 ml의 물에 6.9 g의 DN-HEMA 40 g을 용해시킨 후 50 °C까지 승온하였다. 여기에 1.4 ml의 염산과 69.1 g의 철(100 메쉬)을 넣고 15 분간 교반한 다음 50 °C로 냉각한 후 1.4 ml의 염산과 69.1 g의 철을 넣고 70 °C에서 1시간 동안 교반한 뒤 여과하였다. 회전증발기에서 이소프로필알코올을 제거하고 디클로로메탄을 사용하여 추출한 다음 묽은 수산화 나트륨 용액과 묽은 염화나트륨 용액으로 세척하여 2'-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트(DA-HEMA)를 수득하였다.

수득된 고체를 실리카겔 컬럼을 사용하여 에틸아세테이트로 전개하여 용매 제거 후 이소프로필알코올에서 재결정하여 2'-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트(수율 57 %)를 얻었다.

실시예 1. 폴리아믹산 유도체(PAA-1)의 제조

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기 및 냉각기를 부착한 50 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 2.36 g(0.01 mol)의 DA-HEMA를 *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤(부피비= 1 : 1) 공용매에 용해시킨 후, 1.96 g(0.01 mol)의 시클로부탄테트라카복시산 이무수물(CBDA)을 서서히 첨가하였다. 이 때 고형분의 농도는 20 중량%로 고정하였으며, 반응온도를 0 ~ 10 °C로 유지시키면서, 24 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다.

실시예 2. 폴리아믹산 유도체(PAA-2)의 제조

DA-HEMA 대신 0.54 g(0.005 mol)의 페닐렌 디아민(*p*-PDA)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 3. 폴리아믹산 유도체(PAA-3)의 제조

DA-HEMA 대신 0.54 g(0.005 mol)의 페닐렌 디아민(*m*-PDA)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하다.

실시예 4. 폴리아믹산 유도체(PAA-4)의 제조

DA-HEMA 대신 1.00 g(0.005 mol)의 옥시디아닐린(ODA)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 5. 폴리아믹산 유도체(PAA-5)의 제조

DA-HEMA 대신 0.99 g(0.005 mol)의 메틸렌 디아닐린(MDA)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 6. 폴리아믹산 유도체(PAA-6)의 제조

DA-HEMA 대신 1.67 g(0.005 mol)의 비스아미노페닐헥사플루오로프로판(HFDA)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 7. 폴리아믹산 유도체(PAA-7)의 제조

DA-HEMA 대신 2.26 g(0.005 mol)의 비스아미노페녹시디페닐설폰(*m*-BAPS)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 8. 폴리아믹산 유도체(PAA-8)의 제조

DA-HEMA 대신 1.46 g(0.005 mol)의 비스아미노페녹시벤젠(TPE-Q)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 9. 폴리아믹산 유도체(PAA-9)의 제조

DA-HEMA 대신 1.46 g(0.005 mol)의 비스아미노페녹시벤젠(TPE-R)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 10. 폴리아믹산 유도체(PAA-10)의 제조

DA-HEMA 대신 2.59 g(0.005 mol)의 비스아미노페녹시페닐헥사플루오로프로판(HFBAPP)과 1.18 g(0.005 mol)의 DA-HEMA 혼합용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

실시예 11. 폴리아믹산 유도체(PAA-11)의 제조

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기 및 냉각기를 부착한 50 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 2.36 g(0.01 mol)의 DA-HEMA를 *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤(부피비= 1 : 1) 공용매에 용해시킨 후, 2.10 g(0.01 mol)의 시클로펜탄테트라카복시산 이무수물(CPDA)을 서서히 첨가하였다. 이 때 고형분의 농도는 20 중량%로 고정하였으며, 반응온도를 0 ~ 10 °C로 유지시키면서, 24 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤을 용매로 하여 0.5 g/dl 의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다.

실시예 12. 폴리아믹산 유도체(PAA-12)의 제조

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기 및 냉각기를 부착한 50 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 2.36 g(0.01 mol)의 DA-HEMA를 *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤(부피비= 1 : 1) 공용매에 용해시킨 후, 2.64 g(0.01 mol)의 5-(2,5-다옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸시클로헥산-1,2-디카복시산 이무수물(DOCDA)을 서서히 첨가하였다. 이 때 고형분의 농도는 20 중량%로 고정하였으며, 반응온도를 0 ~ 10 °C로 유지시키면서, 24 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤을 용매로 하여 0.5 g/dl 의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다.

실시예 13. 폴리아믹산 유도체(PAA-13)의 제조

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기 및 냉각기를 부착한 50 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 2.36 g(0.01 mol)의 DA-HEMA를 *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤(부피비= 1 : 1) 공용매에 용해시킨 후, 3.00 g(0.01 mol)의 4-(2,5-다옥소테트라히드로퓨릴-3-일)-테트라린-1,2-디카복시산 이무수물(DOTDA)을 서서히 첨가하였다. 이 때 고형분의 농도는 20 중량%로 고정하였으며, 반응온도를 0 ~ 10 °C로 유지시키면서, 24 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤을 용매로 하여 0.5 g/dl 의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다.

실시예 14. 폴리아믹산 유도체(PAA-14)의 제조

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기 및 냉각기를 부착한 50 ml 의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 2.36 g(0.01 mol)의 DA-HEMA를 *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤(부피비= 1 : 1) 공용매에 용해시킨 후, 2.48 g(0.01 mol)의 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카복시산 이무수물(BODA)을 서서히 첨가하였다. 이 때 고형분의 농도는 20 중량%로 고정하였으며, 반응온도를 0 ~ 10 °C로 유지시키면서, 24 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤을 용매로 하여 0.5 g/dl 의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다.

비교예. 폴리아믹산 유도체(PAA-15)의 제조

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기 및 냉각기를 부착한 50 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 1.08 g(0.01 mol)의 파라-페닐렌디아민과 1.96 g(0.01 mol)의 CBDA를 반응용매인 N-메틸-2-피롤리돈/부티로락톤(부피비 = 1 : 1) 공용매에 용해시킨 후, 질소 가스를 통과시키면서 중합 반응을 수행하였다. 이때 고형분의 농도는 10 중량%로 하여 서서히 반응온도를 0 ~ 10 ℃로 유지시켰다.

상기 실시예 1 ~ 14과 비교예에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체의 점도 및 구조확인 데이터와 사용된 단량체의 조성을 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1]

폴리아믹산 유도체	단량체 조성		고유점도 (dl/g)
	산이무수물	디아민	
	사용량(몰비, %)	사용량(몰비, %)	
실시예1 (PAA-1)	CBDA(100)	DA-HEMA(100/0)	0.43
실시예2 (PAA-2)	CBDA(100)	p-PDA/DA-HEMA(50/50)	1.03
실시예3 (PAA-3)	CBDA(100)	m-PDA/DA-HEMA(50/50)	0.67
실시예4 (PAA-4)	CBDA(100)	ODA/DA-HEMA(10/10)	0.90
실시예5 (PAA-5)	CBDA(100)	MDA/DA-HEMA(10/10)	0.87
실시예6 (PAA-6)	CBDA(100)	HFDA/DA-HEMA(10/10)	0.54
(실시예7) PAA-7	CBDA(100)	m-BAPS/DA-HEMA(10/10)	0.87
실시예8 (PAA-8)	CBDA(100)	TPE-Q/DA-HEMA(10/10)	0.91
실시예9 (PAA-9)	CBDA(100)	TPE-R/DA-HEMA(10/10)	0.76
실시예10 (PAA-10)	CBDA(100)	HFBAPP/DA-HEMA(10/10)	0.68
실시예11 (PAA-11)	CPDA(100)	DA-HEMA(100/0)	0.42
실시예12 (PAA-12)	DOCDA(100)	DA-HEMA(100/0)	0.41
실시예13 (PAA-13)	DOTDA(100)	DA-HEMA(100/0)	0.43
실시예14 (PAA-14)	BODA(100)	DA-HEMA(100/0)	0.35
비교예 PAA-11	CBDA(100)	p-PDA(0/100)	1.21

실험예 : 폴리아미드계 수지의 제조 및 특성 평가

[폴리아미드계 수지의 제조]

상기 실시예 1 ~ 14 에서 제조한 폴리아믹산 유도체(PAA)에 광개시제로서 벤조페논 5 %(폴리머 0.95 g, BP 0.05 g)를 첨가한 후, 스핀 코팅하여 55 ℃의 온도에서 열처리하였다. 이어, 수은램프(mercury lamp)를 사용하여 600 ~ 1 500 mJ 의 광을 조사한 후, 150 ~ 250 ℃ 사이의 온도에서 1 ~ 60 분 동안 후 제 1 차 열처리하였다. 얻어진 광경화 폴리아미드 필름을 2.38 %의 테트라메틸암모늄 히드록사이드(TMAH) 수용액에서 비노광 부위를 제거한 후, 250 ~ 300 ℃의 온도에서 제 2 차 열처리하여 이미드화 반응을 완료하였다.

[폴리아미드계 수지의 특성평가]

(1) 용해도

제조된 폴리아미드계 수지의 특성을 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 광조사 전의 폴리아믹산 유도체와 광조사 후의 폴리아미드계 수지의 용해도 변화를 각 용매에서 관찰하여 다음 표 2에 나타내었다.

(2) 광 투과도

폴리아믹산 유도체 또는 폴리아미드계 수지의 광투과도 측정을 위하여 가시-자외선 분광기를 사용하였다.

(3) 이미드화도

FT-IR 스펙트럼의 특성 밴드 크기의 비교를 통하여 수지의 이미드화도(DI : degree of imidization)를 측정하였다. 즉, 1500 cm⁻¹에서의 방향성 C=C 신장 밴드에 대한 1380 cm⁻¹의 이미드 C-N 흡광 강도를 상대 비교하였으며, 이때 표준시 료(100 % 이미드화 샘플)로서는 400 ℃에서 1시간동안 경화한 폴리아미드 필름을 사용하였다. 이미드화도는 다음 수학적 식 1에 의해 계산하였다.

$$\text{수학적 식 1}$$

$$DI(\%) = \frac{\left(\frac{I_{v \ 1380}}{I_{v \ 1500}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{I_{v \ 1380}}{I_{v \ 1500}} \right)_{\text{standard}}} \times 100$$

여기서, DI는 이미드화도이고, I_{v 1380}은 1380 cm⁻¹에서 이미드 C-N 흡광도이고, I_{v 1500}은 1500 cm⁻¹에서 방향성 C=C의 신장 밴드를 나타낸 것이다.

[표 2]

구분	용해도 측정		
용매	PAA-1		PAA-11
	광조사전	광조사후	광조사후
N-메틸-2-피롤리돈	가용	불용	가용
디메틸아세트아미드	가용	불용	가용
디메틸포름아미드	가용	불용	가용
아세톤	가용	불용	가용
테트라히드로퓨란	가용	불용	가용
2.38% 테트라메틸암모늄 히드록사이드	가용	불용	가용

수산화칼륨용액	가용	불용	가용
PR 스트리퍼	가용	불용	가용

상기 표 2는 광조사 전의 폴리아믹산 유도체의 용해도와 광조사 후의 폴리이미드계 수지의 각 용매에 대한 용해도를 나타내는 것으로서, PAA-1의 경우 광조사에 의해 2.38 % 테트라메틸암모늄 및 수산화칼륨용액에 대한 용해도가 크게 감소했음을 알 수가 있다.

[표 3]

구분	물성				
	해상도 (μm)	유리전이온도 ($^{\circ}\text{C}$)	팽윤도 (%)	광투과도 (%)	유전상수
실시예 1	2	278	1.0	95	3.5
실시예 2	10	289	1.5	92	3.8
실시예 3	10	278	1.4	93	3.7
실시예 4	10	276	1.6	93	3.2
실시예 5	10	268	1.7	93	3.1
실시예 6	10	265	1.8	94	3.0
실시예 7	10	278	2.4	92	3.2
실시예 8	10	258	2.2	94	3.2
실시예 9	10	255	2.2	94	3.3
실시예 10	10	265	2.5	92	2.9
실시예 11	2	275	1.5	92	3.5
실시예 12	2	298	2.5	92	3.4
실시예 13	2	289	2.0	94	3.6
실시예 14	2	265	1.0	94	3.3
비교예	-	-	10.0	95	3.9

본 발명에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체는 모두 가시광선 영역에서 투명한 특성을 나타내었다. 실시예 1에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체(PAA-1)의 광조사량에 따른 투광도 측정 결과를 첨부도면 도 1에 나타내었는데, 400 ~ 700 nm 범위의 자외선 영역에서 90 % 이상의 우수한 광투과도를 나타냄을 알 수 있었고, 이로써 본 발명의 폴리아믹산 유도체는 LCD용 절연재로서의 응용 가능성을 확인할 수 있었다. 본 발명에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체의 고유점도는 0.35 ~ 1.03 g/dl 정도의 범위에 있었으며, 용매 주형에 의한 필름성형성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

본 발명에 따라 제조된 폴리아믹산 유도체에 100 ~ 1,000 mJ/cm²의 광량을 가지는 자외선을 조사한 후 해상도를 측정하였으며, 상기과 같이 광조사 후 열경화되어 제조된 폴리이미드계 수지의 유리전이 온도는 200 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 범위에 있었다. 첨부도면 도 2 ~ 4에는 실시예 1에서 제조된 폴리아믹산 유도체(PAA-1)를 전구체로 하여 경화하여 폴리이미드계 수지를 제조한 후에 형성한 네가티브 패턴(negative pattern)의 SEM사진을 나타내었는데, 약 1 ~ 50 μm 범위의 우수한 해상도를 보유하고 있음이 확인되었다. 상기 광조사 후 1 차 열경화 온도는 150 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 수행하고, 2 차 열경화 온도인 이미드화 온도는 250 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 수행한다. 광경화 후 이미드화도는 70 % 이상이다. 또한 내화학성이 개선되어 비양자성 극성용매에서 5 % 이하의 팽윤도를 나타내었고, 유전상수는 2.0 ~ 4.0의 범위에 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의한 투명 감광성 폴리이미드계 소재는 내열특성이 뛰어날 뿐만 아니라, 우수한 전기절연특성 및 광투과성 등으로 인하여 액정표시 소자에 사용되는 컬러 필터의 버퍼 코팅층 또는 유리 기판과 TFT 사이의 투명 유기 절연 재료 및 접촉 패널(touch panel)용 액정표시 소자의 고분자 격벽 재료로서의 응용에 적합하며, 내열 구조 재료로서 우수한 물성을 갖는 고내열 감광성 폴리이미드계 소재를 제공한다. 또한, 제조된 폴리이미드계 수지 자체로서 광반응이 가능하여 기존과 같이 제조된 폴리이미드계 수지의 박막 위에 내광성층을 코팅한 후 패턴을 형성한 다음 다시 이를 제거하는 복잡한 공정을 단축할 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

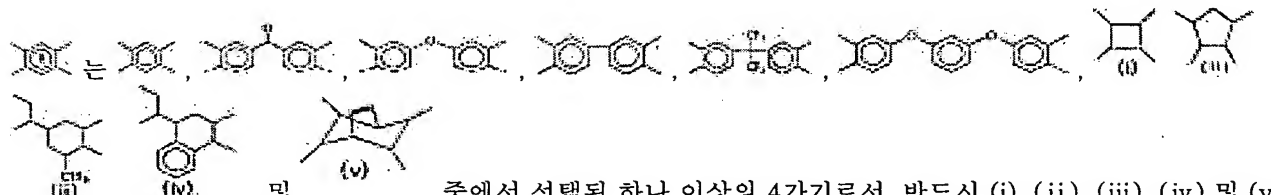
청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 것임을 특징으로 하는 신규 구조의 감광성 폴리아믹산 유도체;

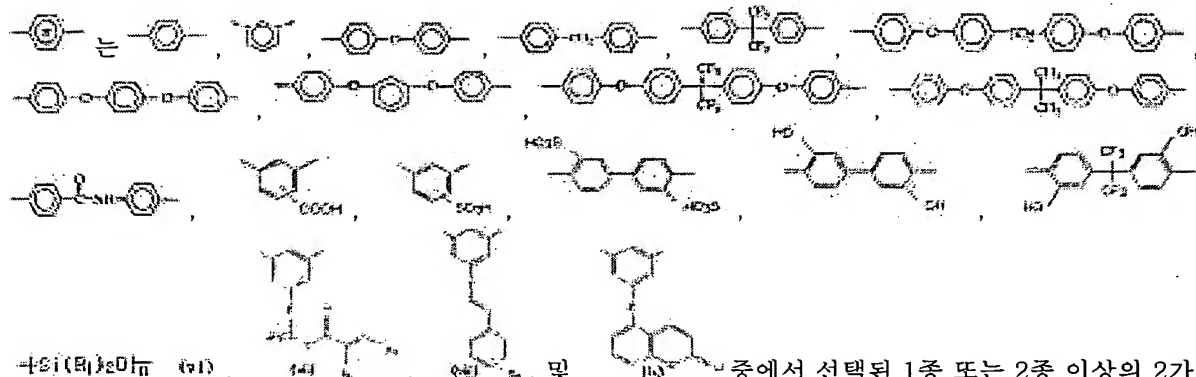
[화학식 1]



상기 화학식 1에서:



중에서 선택된 하나 이상의 4가기로서, 반드시 (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 4가기를 포함하며;



중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 2가기로서, 반드시 (vi), (vii), (viii) 및 (ix) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 2가기를 포함하며;

l 과 m 은 1 ~ 500 범위의 자연수로서 $0 \leq m/l + m < 1$ 이고;

n은 1 ~ 20 범위의 자연수이며;

R₁, R₂, R₃, 및 R₄ 는 각각 탄소수 1 ~ 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고;

Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 및 에테르기 중에서 선택된 하나이다.

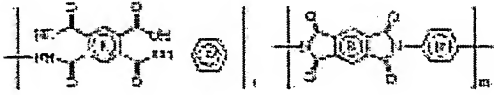
청구항 2.



제 1 항에 있어서, 상기 폴리아믹산 유도체의 고유점도가 0.05 ~ 2.0 g/dl 의 범위인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리아믹산 유도체.

청구항 3.

다음 화학식 1로 도시되는 폴리아믹산 유도체를 경화하여 제조한 것으로서, 이미드화도가 70 %이상인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, , , $l, m, n, R_1 \sim R_4$, 및 Z 는 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 경화는 150 ~ 250 °C에서 1차 경화한 후에 250 ~ 300 °C에서 2차 경화한 것임을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지의 100 ~ 1,000 mJ/cm²의 광량을 가지는 자외선의 조사에 의한 해상도가 1 ~ 50 μm 범위인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지의 유리전이온도가 200 ~ 400 °C 범위인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지.

청구항 7.

제 4 항에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지가 비양자성 극성용매에서 팽윤도가 0.5 ~ 5.0 % 범위인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 비양자성 극성용매가 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드 및 디메틸아세트아미드 중에서 선택된 하나 이상의 용매임을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지.

청구항 9.

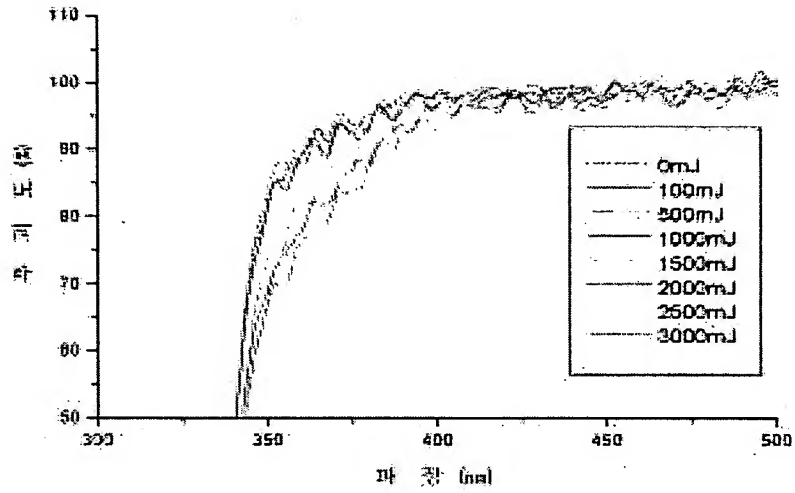
제 4 항에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지가 400 ~ 700 nm 파장 범위 내에서의 광투과도가 90 % 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지.

청구항 10.

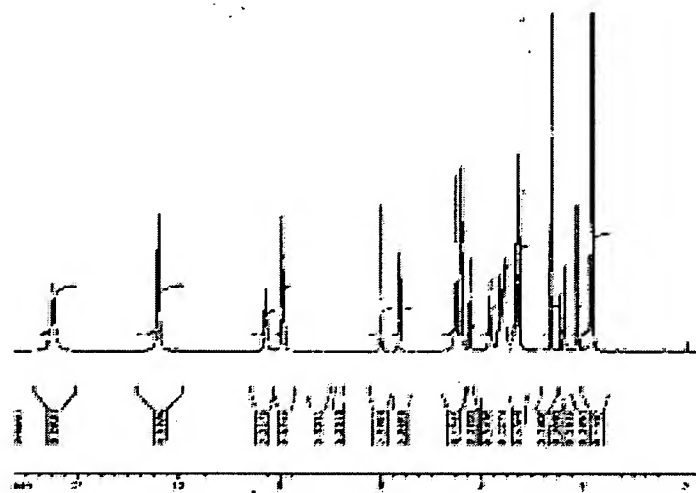
제 4 항에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지의 유전상수가 2.0 ~ 4.0 범위인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드계 수지.

도면

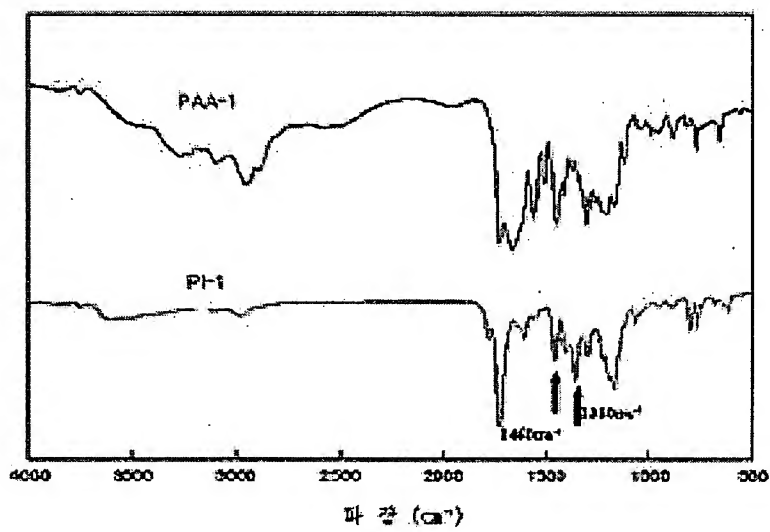
도면1



도면2



도면3



도면4

